

51

BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND

Int. Cl.:

C 01 1/40

10510 PCT

DEUTSCHES PATENTAMT



52

Deutsche Kl.: 12 i, 21/40

BEST AVAILABLE COPY

10

11

# Offenlegungsschrift 1911 200

21

Aktenzeichen: P 19 11 200.6

22

Anmeldetag: 28. Februar 1969

43

Offenlegungstag: 17. September 1970

Ausstellungspriorität: —

30

Unionspriorität

32

Datum: —

33

Land: —

31

Aktenzeichen: —

54

Bezeichnung: Verfahren zur Herstellung von Salpetersäure mit einer Konzentration über 70 Gewichtsprozent

61

Zusatz zu: —

62

Ausscheidung aus: —

71

Anmelder: Pintsch Bamag AG, Berlin und Butzbach, 1000 Berlin

Vertreter: —

72

Als Erfinder benannt: Oberste-Berghaus, Dipl.-Ing. Gerhard, 1000 Berlin

Benachrichtigung gemäß Art. 7 § 1 Abs. 2 Nr. 1 d. Ges. v. 4. 9. 1967 (BGBl. I S. 960):  
Prüfungsantrag gemäß § 28 b PatG ist gestellt

DT 1911200

DIPL.-ING. DIETER JANDER DR.-ING. MANFRED BONING

PATENTANWÄLTE

1911200

1 BERLIN 33 (DAHLEM)  
HOTTENWEG 15  
Telefon 03 11/76 13 03  
Telegramme: Consideration Berlin

990/13042 DE

28. Februar 1969

P a t e n t a n m e l d u n g  
der Firma

PINTSCH BAMAG  
Aktiengesellschaft

1 Berlin 21  
Reuchlinstraße 10-17

"Verfahren zur Herstellung von Salpetersäure  
mit einer Konzentration über 70 Gew.-%"

Die Erfindung bezieht sich auf ein Verfahren zur Herstellung von Salpetersäure mit einer Konzentration insbesondere über 70 Gew.-% durch Absorption von Stickstoffdioxid aus nitrosen Gasen in Wasser bzw. wässriger Salpetersäure, wobei der Stickstoffdioxidpartialdruck in der Absorptionsstufe teils durch Kompression der nitrosen Gase, teils durch einen Stickstoffdioxidkreislauf durch die

- 2 -

009838/1824

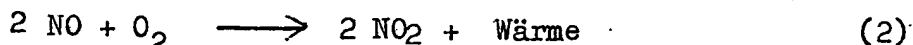
- 2 -

Absorptionsstufe erhöht wird, bei dem das nach der Absorption im Gas verbleibende Stickstoffdioxid von vorzugsweise 60 bis 75 Gew.-%ige Salpetersäure (Waschsäure) ausgewaschen, aus der Waschsäure wieder ausgetrieben und in die Absorptionszone zurückgeführt wird.

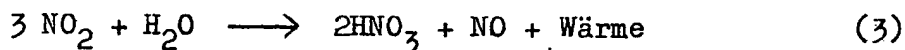
Rohstoff für die Salpetersäureherstellung ist i.a. Ammoniak, das mit Luft katalytisch zu Stickstoffmonoxid und Wasser umgesetzt wird gemäß



Das Stickstoffmonoxid reagiert mit weiterem Sauerstoff zu Stickstoffdioxid gemäß



Nach Kühlung der Gase unter Abscheidung des Reaktionswassers in Form von Säurekondensat und nach Zugabe von Sekundärluft mit dem für die Säurebildung zusätzlich benötigten Sauerstoff gelangen die Gase in die Absorptionszone, in welcher das Stickstoffdioxid in Wasser bzw. wässriger Salpetersäure unter Bildung von Salpetersäure absorbiert wird gemäß



Das Stickstoffmonoxid wird wieder zu Stickstoffdioxid oxidiert gemäß Gleichung (2).

In dieser Zone werden praktisch alle Stickoxide absorbiert bis zu Restgehalten von etwa 1000 ppm NO + NO<sub>2</sub>. Gas und Säure werden dabei im Gegenstrom geführt. Auf die letzte Absorptionsstufe wird Wasser aufgegeben, während in der ersten Stufe bei Eintritt der nitrosen Gase die Produktsäure abgezogen wird. Die bei der Kondensation

- 3 -

009838/1824

JANUARI 1966

- 3 -

des Reaktionswassers anfallenden Säurekondensate werden an Stellen entsprechender Säurekonzentration in die Absorption gegeben.

Der Absorptionsaufwand ist abhängig von der gewünschten Produktsäurekonzentration, dem erforderlichen Gehalt an Stickoxiden im Endgas, dem Temperaturniveau in der Absorption sowie dem Absorptionsdruck bzw. den Stickoxid- und Sauerstoffpartialdrucken.

Die in jeder Absorptionsstufe theoretisch gemäß Gleichung (3) absorbierbare Stickstoffdioxidmenge ist durch das thermodynamische Gleichgewicht für die jeweilige Absorptionstemperatur gegeben. Die absorbierbare Stickstoffdioxidmenge steigt bei gegebener Säurekonzentration und Temperatur mit dem Gesamtstickoxidpartialdruck und dem Oxidationsgrad, d.h. dem Verhältnis von Stickstoffdioxid zum Gesamtstickoxidgehalt. Die Geschwindigkeit der Oxidationsreaktion gemäß Gleichung (2) erhöht sich nach Bodenstein mit dem Quadrat des Stickstoffmonoxidpartialdruckes und linear mit dem Sauerstoffpartialdruck.

Es liegt daher auf der Hand, die Absorption unter Druck durchzuführen. Moderne Salpetersäureabsorptionsprozesse erfolgen daher unter Drucken von ca. 3 ata bis maximal 10 ata. Höhere Drucke sind i.a. unwirtschaftlich, da der verminderte Absorptionsaufwand die erhöhten Energiekosten zur Kompression der Gase nicht mehr rechtfertigt.

Im Prinzip sind zwei Verfahrensweisen zu unterscheiden: Bei der ersten erfolgen Ammoniakverbrennung und Absorption unter gleichem Druck, bei der zweiten erfolgt die Ammoniakverbrennung unter niedrigerem Druck, und die nitrosen Gase werden nach Zugabe der Sekundärluft anschließend auf den höheren Absorptionsdruck verdichtet.

- 4 -

009838/1824

BAD ORIGINAL

- 4 -

Die zweite Variante hat den Vorteil, bessere Ammoniakausbeute und geringere Platinverluste zu haben. Außerdem werden bei der Ausscheidung des Reaktionswassers weniger Stickstoffdioxide absorbiert, so daß der Stickoxidgehalt bei Eintritt in die Absorption höher bleibt. Aufgrund der erhöhten Investitionskosten ist diese Variante i.a. jedoch nicht wirtschaftlich.

Insbesondere bei Herstellung von Salpetersäure mit Konzentrationen über 65 Gew.-% steigt der Absorptionsaufwand bei den üblichen Prozessen zur Erzeugung sog. Mittelsäure sehr stark an, so daß die wirtschaftliche Grenze zur Anwendung dieser Verfahren bei ca. 70 Gew.-% liegt. Die Gleichgewichtskurven für diese Säurekonzentrationen liegen bei den erzielbaren Stickoxidpartialdrücken (z.B. 0.6 ata bei einem Absorptionsdruck von 10 ata) bei sehr hohen Oxidationsgraden, d.h. sehr geringen Stickstoffmonoxidpartialdrücken, so daß bei nur geringen absorbierbaren Stickstoffdioxidmengen gemäß Gleichung (3) in jeder Absorptionsstufe der Aufwand zur Reoxidation des Stickstoffmonoxids gemäß Gleichung (2) wegen der langen erforderlichen Verweilzeit unwirtschaftlich groß wird.

Darüber hinaus sinkt das Partialdruckniveau stetig in der gesamten Absorptionszone bis auf die durch die zulässige Luftverunreinigung erforderlichen Werte, so daß insbesondere die Restabsorption - auch bedingt durch die geringe Prozeßwassermenge bei Erzeugung höherer Produktsäurekonzentrationen - stark vergrößert wird.

Es sind nun Verfahren bekannt, bei denen der Stickoxidgehalt in der Absorptionsstufe dadurch erhöht wird, daß man die Absorption bei einem bestimmten Stickoxidgehalt abbricht und die verbleibenden Stickoxide mit höherprozentiger Salpetersäure von z.B. 60 - 70 Gew.-% auswäscht. Die in Form von Stickstofftetroxid gelösten Stickoxide

- 5 -

009838/1824

BAD ORIGINAL

- 5 -

werden anschließend aus der Waschsäure mittels Sekundärluft ausgeblasen und gelangen mit dieser vor der Absorptionszone in den Hauptnitrosegasstrom. Damit wird die Restabsorption durch die weniger aufwendige Waschzone ersetzt und weiterhin der Stickstoffdioxidgehalt in der Absorptionszone erhöht. Bei der Durchrechnung dieses Verfahrens ergeben sich jedoch gewisse Nachteile:

Bei den Prozessen, in denen Ammoniakverbrennung und Absorption unter etwa gleichem Druck erfolgen, wird die Sekundärluft zusammen mit der Verbrennungsluft auf den Anlagendruck verdichtet. Bei diesem Druck ist aber die Aufnahmefähigkeit der Sekundärluft für Stickoxide in der Ausblasestufe nur beschränkt. Eine wesentliche Erhöhung des Stickoxidgehaltes in der Absorption ist somit nicht zu erzielen. Außerdem überwiegt der Aufwand zur Vorwärmung und Kühlung der Waschsäure die Einsparungen in der Absorptionsstufe.

Eine wesentliche Erhöhung der im Kreislauf geführten Stickoxidenmenge nach diesem Prinzip erhält man allerdings bei den Prozessen, in denen die Verbrennung unter Normaldruck erfolgt. Bei der drucklosen Entgasung ist die mögliche Beladung der Sekundärluft mit Stickoxiden beträchtlich höher. Der Stickoxidgehalt der in die Absorption eintretenden Gase kann auf diese Weise auf etwa das Doppelte des ursprünglichen erhöht werden. Während hier natürlich der Absorptionaufwand auch bei Erzeugung von Salpetersäure mit Konzentrationen über 70 Gew.-% auf ein Bruchteil des bei anderen Prozessen üblichen reduziert werden kann, stehen dem außer dem Aufwand zur Vorwärmung und Kühlung der Waschsäure die erhöhten Kosten für den drucklosen Verbrennungsteil sowie die vermehrten Energiekosten für die Kompression der nitrosen Gase gegenüber, da

- 6 -

009838/1824

JANINGO GAG

zusätzlich die im Kreislauf geführten Stickoxidgase verdichtet werden müssen.

Die eben geschilderte Verfahrensweise ist Voraussetzung für einen Prozeß, bei welchem durch Absorption von Stickstoffdioxid aus nitrosen Gasen Salpetersäure mit einer Konzentration oberhalb des azeotropen Punktes des Salpetersäure-Wasser-Gemisches (ca. 68 Gew.-%) erzeugt wird, diese anschließend in einer Rektifikationsstufe in hochkonzentrierte Salpetersäure von z.B. 99 Gew.-% und azeotrope Säure getrennt und letztere zur Aufkonzentrierung auf die Zulaufkonzentration der Rektifikation wieder in die Absorptionsstufe zurückgeleitet wird.

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, das Verfahren der eingangs erwähnten Art derart zu führen, daß der Absorptionsaufwand und der Energieaufwand zur Kompression der Gase reduziert wird.

Diese Aufgabe wird erfindungsgemäß dadurch gelöst, daß das Stickstoffdioxid aus der Waschsäure bei Absorptionsdruck und im Verhältnis zur Temperatur in der Waschstufe erhöhter Temperatur durch den von der Ammoniakverbrennungsstufe kommenden Nitrosegasstrom in einer vor der Absorptionsstufe angeordneten Entgasungsstufe ausgeblasen wird.

Das erfindungsgemäße Verfahren hat gegenüber dem bekannten Verfahren folgende Vorteile: Die im Kreislauf geführte  $\text{NO}_2$ -Menge kann wesentlich erhöht werden. Der Absorptionsaufwand läßt sich infolgedessen auf einen Bruchteil des bei den bekannten Prozessen Erforderlichen reduzieren. Der Aufwand für die zusätzlichen Prozeßstufen ist demgegenüber gering. Reduziert man den Absorptionsdruck gegenüber dem bei den bekannten Prozessen, so ergibt sich dadurch eine weitere Erniedrigung der Energiekosten. Bei Anwendung der Erfindung auf Zweidruckprozesse muß der größte Teil der im Kreislauf geführten Stickoxide nicht mehr verdichtet werden, wodurch sich die Energiekosten zur Kompression der Gase vermindern. Außerdem wird die Wärmebilanz verbessert, da zur Vorwärmung der beladenen Waschsäure die fühlbare Wärme der nitrosen Gase ausgenutzt werden kann, die sonst mit Kühlwasser abzuführen sind.

Grundsätzlich sind zwei Ausführungsformen der Erfindung denkbar:

1. Die produzierte Säure ist in den Waschsäurekreislauf inkorporiert. Die Konzentration der Waschsäure ist gleich der Produktsäurekonzentration, um die Mengenbilanz im Waschsäurekreislauf auszugleichen bzw. beim Anfahren den Waschsäurekreislauf auffüllen zu können. Ein weiterer Vorteil liegt darin, Produktsäure und Waschsäure in einem Apparat mit Sekundärluft ausblasen zu können.
2. Die Produktsäure wird in einem separaten Waschkreislauf über Entgasungsturm mit Sekundärluft und zweiter Waschstufe geführt, die Waschsäure läuft getrennt davon über Entgasungsturm mit Nitrosegas und erste Waschstufe unmittelbar hinter der Absorptionszone. Diese Fahrweise hat besonders bei hohen Produktsäurekonzentrationen den Vorteil, daß die Waschsäurekonzentration unabhängig von der Produktsäure optimal gewählt werden kann, wobei die Aufrechterhaltung des thermodynamischen Gleichgewichts in der Ausblase- und Waschstufe unabhängig von der Produktsäure wird. Der Oxidationsgrad des Gases in beiden Stufen kann niedriger gewählt werden.

In der Zeichnung sind zwei Ausführungsformen veranschaulicht.

Darin zeigen: Fig. 1 ein Fließschema einer Anlage, in der Ammoniakverbrennung und Absorption unter etwa gleichem Druck stattfinden,

und Fig. 2 ein Fließschema einer Anlage, in der die Ammoniakverbrennung und die Absorption bei verschiedenen Drucken stattfinden.

In der Anlage gemäß Fig. 1 wird die für den Prozeß erforderliche Luft nach Reinigung in einem Luftfilter 1 in einem Kompressor 2



- 8 -

auf einen Druck von 2 - 10 ata, z.B. 4 ata, verdichtet. Nach Abzweigung der Sekundärluftmenge erfolgt die Mischung mit Ammoniakgas. Steht das Ammoniakflüssig zur Verfügung, wird es zuvor in einem Ammoniakverdampfer 5 verdampft. Das Luft-Ammoniak-Gemisch tritt nach Feinfiltration in einen Brenner 6 ein, in welchem an Platin-Rhodium-Katalysatoren die Umsetzung zu Stickstoffmonoxid und Wasser bei Temperaturen zwischen 800°C und 950°C erfolgt. Die Reaktionsgase werden anschließend gekühlt, wobei die Wärmeenergie teils in einem Dampferzeuger 7 und teils zur Endgasvorwärmung in einem Wärmeaustauscher 8 ausgenutzt wird. In einem Kondensator-Gaskühler 9 wird der größte Teil des Reaktionswassers unter Bildung eines 20 bis 40%igen Säurekondensats niedergeschlagen, das mittels einer Pumpe 10 an einer Stelle entsprechender Konzentration in eine Absorptionskolonne 12 gefördert wird.

Kühlmedium ist die beladene Waschsäure aus einer Waschkolonne 13, die in dem Kühler 9 vor Eintritt in einer Ausblasekolonne 11 vorgewärmt wird.

Die nitrosen Gase passieren anschließend die Ausblasekolonne 11, in welcher die beladene Waschsäure aus der Kolonne 13 bis auf einen Restgehalt von z.B. 0,5 bis 2,0 Gew.-%  $N_2O_4$  von Stickstofftetroxid befreit wird, wobei der Stickoxidgehalt des Hauptgases auf ein Mehrfaches des ursprünglichen ansteigt.

Vor Eintritt in die Ausblasekolonne 11 ist bei entsprechender Dimensionierung der Gasräume die Oxidation des NO zu  $NO_2$  so weit fortgeschritten, daß Gas und Waschsäure im thermodynamischen Gleichgewicht stehen, so daß weder Säure zersetzt noch Stickstoffdioxid unter Bildung von Säure absorbiert wird.

Die für die Ausblasung des Stickstofftetroxids erforderliche

- 9 -

009838/1824

Desorptionswärme wird durch die fühlbare Wärme der Gase, die Oxidationswärme sowie die bei der Kondensation des restlichen Wasserdampfes freiwerdende Wärme aufgebracht.

Die Ausblasekolonne 11 wird zweckmäßigerweise als Füllkörperkolonne ausgeführt, da die Mengenverhältnisse zwischen Gas und Säure ohne Säureumlauf eine hydrodynamisch günstige Arbeitsweise erlauben.

Die weitgehend stickoxidfreie Waschsäure wird teils nach Kühlung in einem Kühler 15 mittels einer Pumpe 16 in die erste Stufe der Waschkolonne 13, teils nach Ausblasung des restlichen Tetroxids mittels Sekundärluft in einer Entgasungsstufe 18 und Kühlung in einem Kühler 19 mittels einer Pumpe 20 in die zweite Stufe der Waschkolonne 13 zurückgeleitet.

In Fig. 1 erfolgt die Entgasung der Waschsäure mit Sekundärluft zusammen mit der Produktsäure aus der Absorptionskolonne 12.

Dies setzt voraus, daß die Konzentration der Waschsäure gleich der Produktsäurekonzentration ist. Der Vorteil der gemeinsamen Entgasung ist neben der Vermeidung einer weiteren Entgasungskolonne eine bessere Ausnutzung der Sekundärluft sowie ein vereinfachter Betrieb der Anlage insbesondere beim Anfahren und Abstellen: Der Waschkreislauf kann aus dem Produktsäuretank aufgefüllt bzw. die Waschsäure kann in diesen entleert werden.

Selbstverständlich kann die Konzentration des Waschsäurekreislaufs auch verschieden von der Produktsäurekonzentration gewählt werden, was insbesondere bei sehr hohen Produktsäurekonzentrationen vorteilhaft ist.

- 10 -

Nach Verlassen der Ausbläsekolonne 11 gelangen die nitrosen Gase in die Absorptionskolonne 12, in welcher Stickstoffdioxid unter Bildung von Salpetersäure absorbiert wird. Gas und Säure fließen im Gegenstrom. Am Kopf der Kolonne wird Prozeßwasser bzw. Kondensat aus einer Kolonne 14 aufgegeben. Die Zugabe des Säurekondensats aus dem Kühler 9 erfolgt an einer Stelle entsprechender Konzentration. Die Produktsäure wird aus dem Sumpf abgezogen.

Die Absorptionskolonne 12 wird zweckmäßigerweise als Siebbodenkolonne mit innenliegenden Kühlschlangen oder als Füllkörperkolonne mit Umlaufstufen und außenliegender Kühlung ausgeführt. Die nach der Absorption im Gas verbleibenden Stickoxide, die mengenmäßig etwa der im Kreislauf geführten Stickoxidgehalt entsprechen, werden anschließend in der Waschkolonne 13 ausgewaschen.

Die Waschkolonne 13 ist als zweistufige Füllkörperkolonne ausgeführt. Auf die erste Stufe wird die Waschsäure aus der Ausbläsestufe 11 mit ca. 0.5 bis 2 Gew.-%  $N_2O_4$  nach Kühlung in dem Kühler 15, auf die zweite Stufe die Waschsäure aus dem Entgasungsturm 18 aufgegeben. Die beladene Säure wird aus dem Sumpf der Kolonne 13 abgezogen.

Wie in Fig. 1 mit gestrichelter Linie angedeutet, kann die Waschsäure der zweiten Stufe der Waschkolonne 13 in einem separaten Kreislauf geführt werden, in welchem die Waschsäurekonzentration gleich der Produktsäurekonzentration ist.

Zur Erzielung extrem niedriger Endgasgehalte unter 200 ppm  $NO + NO_2$  wird die Waschsäure vor Aufgabe in die zweite Stufe mittels Sole auf Temperaturen unter  $0^{\circ}C$  bis  $-20^{\circ}C$  abgekühlt. Die erforderliche Kälteenergie kann entweder von einer separaten Kälteanlage oder durch die Verdampfung des Ammoniaks bei Normaldruck

- 11 -

009838/1824

- 11 -

aufgebracht werden. In diesem Fall muß das Ammoniakgas auf den Anlagendruck verdichtet werden.

Während des Waschvorgangs wärmt sich die Waschsäure durch die Absorptionswärme auf. Bei sehr großen im Kreislauf geführten Stickstoffdioxidmengen ist die Säure daher in der Waschkolonne mehrfach zwischenzukühlen.

Die die Waschkolonne 13 verlassenden Gase enthalten noch beachtliche Mengen Säuredämpfe. In einer Nachwaschkolonne 14 werden diese mit Wasser oder Säurekondensat ausgewaschen. Die praktisch stickstoffdioxidfreien Gase werden anschließend im Kühler 8 vorgewärmt und in einer Entspannungsturbine 3, die zum Antrieb des Luftkompressors 2 dient, entspannt.

Fig. 2 zeigt das Fließschema einer Anlage, bei welcher Ammoniakverbrennung und Absorption bei verschiedenen Drucken stattfinden und die produzierte (überazeotrope) Säure in einer Rektifikationsstufe in hochprozentige (z.B. 99%ige) Salpetersäure und etwa azeotrope Säure getrennt wird, welche zur Aufkonzentrierung auf die Umlaufkonzentration aus der Rektifikationsstufe wieder in die Absorptionsstufe zurückgeleitet wird.

Luft und Ammoniakgas werden gemischt und bei etwa Atmosphärendruck im Brenner 4 an Platin-Rhodium-Netzen bei ca. 800-950°C zu Stickstoffmonoxid und Wasser zersetzt.

Die Reaktionsgase werden anschließend im Kühler 7 gekühlt, wobei die Wärmeenergie zur Dampferzeugung ausgenutzt wird. Die Abfuhr der Restwärme und die Kondensation des größten Teils des Reaktionswassers unter Bildung eines ca. 2%igen Säurekondensats erfolgt im Kondensator 25. Entsprechend der Wasserbilanz wird ein Teil

- 12 -

009838/1824

- 12 -

des Kondensats abgeführt. Nach Eingabe der mit Stickoxiden beladenen Sekundärluft werden die nitrosen Gase in einem Kompressor 26 auf einen Druck von ca. 4-7 ata verdichtet. Die Kompressionswärme dient zur Endgasvorwärmung in einem Wärmeaustauscher 27. Die Niederschlagung des Restwassers erfolgt in einem Kondensator 28, in welchem die beladene Waschsäure auf z.B. 10°C vorgewärmt wird. Anschließend gelangen die Gase in einen Entgasungsturm 29, in welchem die beladene Waschsäure bis auf einen Restgehalt von ca. 0.5-2 Gew-%  $N_2O_4$  von gelösten Stickoxiden befreit wird, wobei der Stickoxidgehalt der nitrosen Gase von ca. 7 Vol.-% auf 14 bis 21 Vol.-% ansteigt. Die weitgehend stickoxidfreie Waschsäure wird teils nach Kühlung in einem Kühler 30 mittels einer Pumpe 31 in die unterste Stufe einer Waschkolonne 32 zurückgeleitet, teils in einer Entgasungskolonne 33 mittels Sekundärluft, praktisch völlig von gelösten Stickoxiden befreit und nach Kühlung in einem Kühler 34 mittels einer Pumpe 35 auf die zweite Stufe der Waschkolonne 32 aufgegeben.

Die Hauptgase passieren anschließend eine Absorptionskolonne 36, in welcher ein Teil der Stickoxide unter Säurebildung absorbiert wird. In diese Kolonne werden das nicht abgeführte Kondensat aus dem Kondensator 25, das zuvor die Waschkolonne 42 passierte, das Kondensat aus 28 und die mit Stickoxiden beladene azeotrope Säure aus dem Waschturm 32 entsprechend der Ablaufsäuremenge aus einer Rektifizierkolonne 37 aufgegeben. Im Sumpf der Kolonne läuft Salpetersäure mit überazeotroper Konzentration ab, die nach Ausblasung der Stickoxide mittels Sekundärluft in einem Entgasungsturm 38 in der Rektifizierkolonne 37 in hochprozentigen Salpetersäuredampf, der in einem Kondensator 38 niedergeschlagen wird, und azeotrope Säure getrennt wird. Letztere gelangt nach Kühlung in Kühlern 39 und 40 mittels einer Pumpe 41 auf die oberste Stufe des Waschturms 32.

Im Waschturm 32 werden mittels Säure etwa azeotroper Zusammensetzung

- 13 -

009838/1824

- 13 -

praktisch alle Stickoxide aus dem Gas ausgewaschen. Verbleibende Säuredämpfe werden in einer Kolonne 42 mittels ca. 2%igem Kondensat niedergeschlagen. Die Restgase werden nach Vorwärmung im Wärmeaustauscher 27 in einer Entspannungsturbine 43, die zum Antrieb des Nitrosegaskompressors dient, entspannt.

DJ:KK

009838/1024

1911200

DIPL.-ING. DIETER JANDER DR.-ING. MANFRED BÖNING

PATENTANWÄLTE

1 BERLIN 33 (DAHLEM)  
HOTTENWEG 13  
Telefon 03-11/76 13 03  
Telegramme: Consideration Berlin

990/13042 DE

28. Februar 1969

Patentanmeldung  
der Firma  
PINTSCH BAMAG  
Aktiengesellschaft  
1 Berlin 21  
Reuchlinstraße 10-17

P a t e n t a n s p r ü c h e :

1. Verfahren zur Herstellung von Salpetersäure mit einer Konzentration insbesondere über 70 Gew-% durch Absorption von Stickstoffdioxid aus nitrosen Gasen in Wasser bzw. wässriger Salpetersäure, wobei der Stickstoffdioxidpartialdruck in der Absorptionsstufe teils durch Kompression der nitrosen Gase, teils durch einen Stickstoffdioxidkreislauf durch die Absorptionsstufe erhöht wird, bei dem das nach der Absorption im Gas verbleibende Stickstoffdioxid durch vorzugsweise 60 bis 75 Gew.-%ige Salpetersäure (Waschsäure) ausgewaschen, aus der Waschsäure wieder ausgetrieben und in die Absorptionszone zurückgeführt wird, dadurch gekennzeichnet, daß das Stickstoffdioxid aus der Waschsäure bei Absorptionsdruck und im Verhältnis zur Temperatur in der Waschstufe (13,32) erhöhter Temperatur durch den von der

- 2 -

009838/1824

Postcheckkonto Berlin West 1743 84 Berliner Bank AG, Depositionskasse 1

- 15 -  
- 4 -

Ammoniakverbrennungsstufe (6) kommenden Nitrosegasstrom in einer vor der Absorptionsstufe (12,36) angeordneten Entgasungsstufe (11,29) ausgeblasen wird.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die gesamte oder ein Teil der Waschsäure nach Ausblasung des größten Teils der Stickoxide mittels Nitrosegas durch Ausblasen mittels Sekundärluft praktisch völlig von gelösten Stickoxiden befreit wird und nach Kühlung in die Waschstufe (13,32) zurückgeleitet wird.

3. Verfahren nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß die Waschsäurekonzentration gleich der Produktsäurekonzentration ist.

4. Verfahren nach Anspruch 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß die in der Absorptionsstufe (12) erzeugte Produktsäure in einem zweiten Waschkreislauf, bestehend aus einem mit Sekundärluft betriebenen Entgasungsturm (18) und einer zweiten Waschstufe (13b), die im Gasstrom nach einer ersten Waschstufe (13a) noch verbliebenen Stickoxide auswäscht, wobei die in der Waschstufe (13b) ablaufende beladene Säure gemeinsam mit der aus der Absorptionsstufe (12) ablaufenden Produktsäure entgast wird und teilweise nach Kühlung in die Waschstufe (13) zurückgeleitet, teilweise als Produktsäure entnommen wird.

5. Verfahren nach Anspruch 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß zur Vorwärmung der beladenen Waschsäure vor der Ausblasung die Kondensationswärme bei Abscheidung des Reaktionswassers sowie die Reaktionswärme bei der Oxidation des NO zu NO<sub>2</sub> ausgenutzt wird, und zwar sowohl in indirektem (9) als auch direktem (11) Wärmeaustausch.

- 3 -

009838/1824



- 16 -  
- 1 -

6. Verfahren nach Anspruch 2 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß die praktisch stickoxidfreie Waschsäure mittels Kältesole auf Temperaturen unter  $0^{\circ}\text{C}$  bis ca.  $-20^{\circ}\text{C}$  abgekühlt wird und auf die zweite Stufe (13b) der Waschzone (13) aufgegeben wird.

7. Verfahren nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, daß die Temperatur in der zweiten Waschstufe (13b) durch Einsatz von Kältesole zwischen  $0^{\circ}\text{C}$  und  $-20^{\circ}\text{C}$  gehalten wird.

8. Verfahren nach Anspruch 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß die Gase nach Passieren der Waschstufe (13) in einer weiteren Waschstufe (14) zur Auswaschung von Salpetersäuredämpfen mit Wasser oder Säurekondensaten in Kontakt gebracht werden.

9. Verfahren nach Anspruch 1, 2, 5 und/oder 6, dadurch gekennzeichnet, daß in der Absorptionsstufe (36) überazeotrope Säure hergestellt wird, diese in einer Rektifikationsstufe (37) in hochprozentige, z.B. 99%ige und azeotrope Säure getrennt wird und letztere in die Absorptionsstufe (36) zurückgeleitet wird.

10. Verfahren nach Anspruch 9, dadurch gekennzeichnet, daß die azeotrope Ablaufsäure der Rektifikationsstufe (37) vor Einsatz in der Absorptionsstufe (36) zur Auswaschung nitroser Gase in der Waschstufe (32) verwendet wird.

11. Verfahren nach Anspruch 1 bis 10, dadurch gekennzeichnet, daß durch entsprechende Oxidationsräume für das Nitrosegas vor Eintritt in die Ausblase- und/oder Waschstufe (11,13; 23,32) der Oxidationsgrad der Gase so eingestellt wird, daß thermodynamisches Gleichgewicht zwischen Gas und Säure herrscht.

- 4 -

009838/1824

- 17 -

12. Verfahren nach Anspruch 1 bis 11, dadurch gekennzeichnet, daß die nitrosen Gase durch katalytische Umsetzung von Ammoniak mit Luft erzeugt werden, wobei die Ammoniakumsetzung bei etwa gleichem Druck wie die Absorption oder bei niedrigerem Druck erfolgt.
13. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß zur Gewinnung von flüssigem Stickstofftetroxid die nitrosen Gase hinter der Ausblasestufe unter die Kondensationstemperatur bei dem vorliegenden Stickstoffdioxidpartialdruck gekühlt werden.
14. Verfahren nach Anspruch 2 bis 13, bei dem der Druck in der Ammoniakverbrennungsstufe gleich dem Druck in der Absorptionsstufe ist, dadurch gekennzeichnet, daß die Sekundärluft mit den Stickoxiden hinter der Ausblasestufe (11) und vor der Absorptionsstufe (12) dem Nitrosegasstrom zugesetzt wird (Fig.1).
15. Verfahren nach Anspruch 2 bis 13, bei dem der Druck in der Ammoniakverbrennungsstufe niedriger als der Druck in der Absorptionsstufe ist, dadurch gekennzeichnet, daß die Sekundärluft mit den Stickoxiden vor dem Nitrosegaskompressor zugesetzt wird (Fig.2).
16. Vorrichtung zur Durchführung des Verfahrens nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 15, dadurch gekennzeichnet, daß die Kolonnen der Wasch- und Austreibstufe (11,13;29,32) als Füllkörperkolonnen ohne interne Zirkulation sind.

DJ:KK

009838/1824

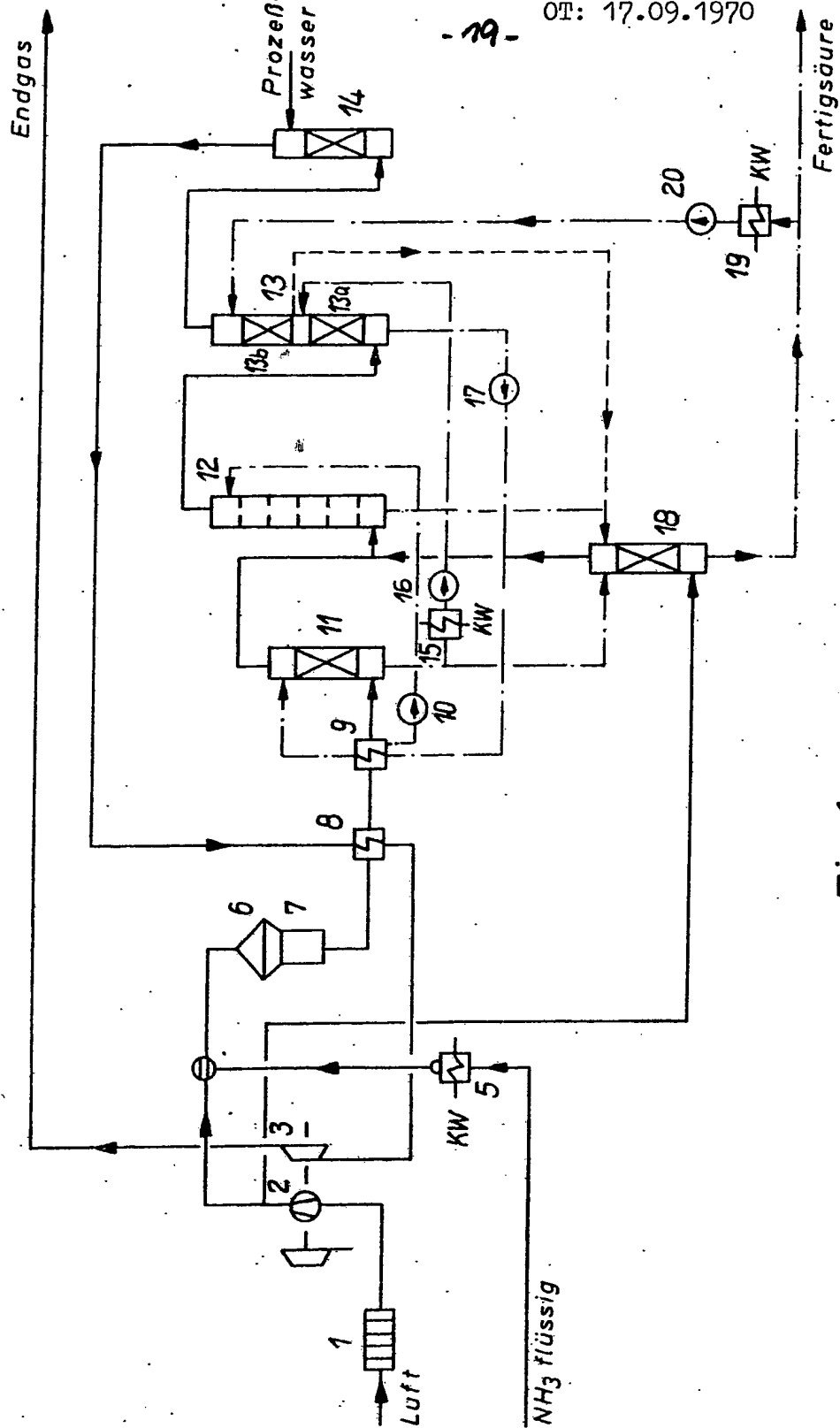
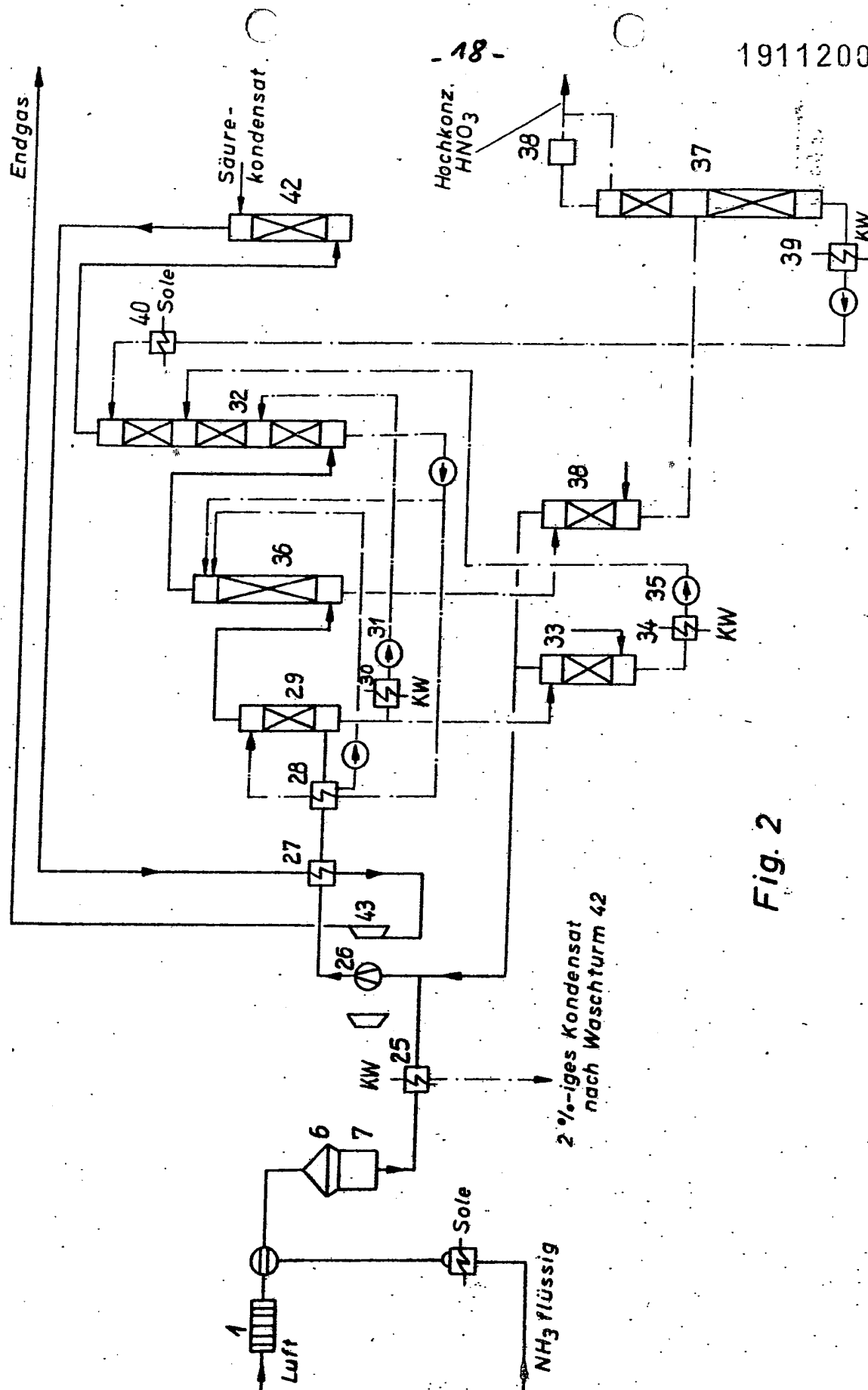


Fig. 1



**Fig. 2**